

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-9472

(43) 公開日 平成5年(1993)1月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 15/34		6917-4H		
C 1 1 B 5/00		2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-183693

(22) 出願日 平成3年(1991)6月28日

(71) 出願人 591160693

エスピー製薬株式会社

奈良県高市郡高取町清水谷108

(72) 発明者 福井 昭三

滋賀県草津市若草2-7-1

(72) 発明者 平山 晃久

滋賀県大津市滋賀里1-3-21

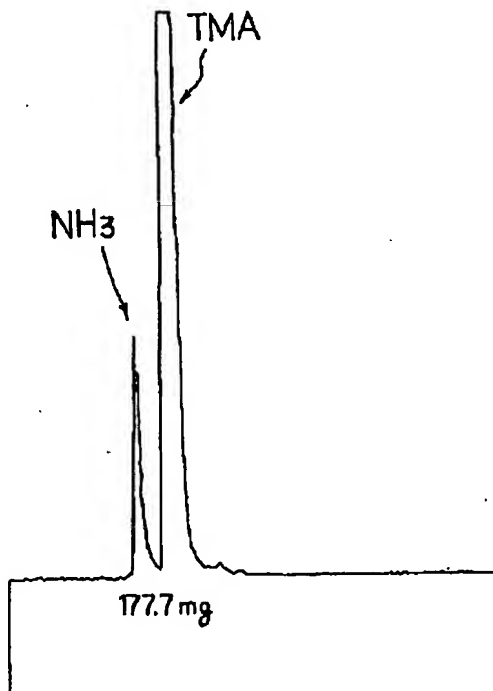
(74) 代理人 弁理士 河野 茂夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 抗酸化剤

(57) 【要約】

【目的】 食品、化粧品及び医薬品の分野で使用した場合、合成抗酸化剤のような副作用の不安がなく、かつ前記分野で使用するのに耐えうる抗酸化能をもち、比較的 low cost で得られる抗酸化剤を提供すること。

【構成】 0.1重量%以上の柿の葉抽出物を含むこと特徴とするものであり、必要に応じ界面活性剤を添加して乳化するのが好ましく、クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸の一種若しくは二種以上を添加するのがさらに好ましい。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.1重量%以上の柿の葉抽出物を含むことを特徴とする抗酸化剤。

【請求項2】 界面活性剤を添加したものであることを特徴とする、請求項1に記載の抗酸化剤。

【請求項3】 クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸の一種若しくは二種以上を添加したことを特徴とする、請求項1又は2に記載の抗酸化剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般的には食品、化粧品や医薬品の分野で使用される抗酸化剤に関するものであり、さらに具体的には、植物からの抽出物を主成分とした抗酸化剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】抗酸化剤としては、例えばBHTのように、抗酸化活性物質を化学反応により誘導体に変換したものが多く使用されており、また、茶の葉抽出物を主成分とする抗酸化剤は一部で提案されているが、柿の葉の抽出物を主成分とする抗酸化剤はこれまで全く考慮されていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に多く使用されている化学合成による抗酸化剤は、強力な抗酸化作用があるが、人工的に合成された物質の人体への蓄積による副作用の不安から、特に食品、医薬品及び化粧品の分野においては、このような不安のない自然物からの抽出物を主成分とする抗酸化剤が望まれている。他方、茶の葉抽出物を用いた抗酸化剤は相当高価であるため、前述のような分野では一部で使用されているに過ぎない。本発明の目的は、前述のような副作用への不安がなく、しかも比較的低コストで提供できる抗酸化剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記の課題について鋭意研究するため、入手が比較的容易な種々の植物の抽出物の抗酸化試験を繰り返した過程において、植物からの抽出物のうち柿の葉抽出物の抗酸化特性が最も優れており、しかも比較的低コストで提供できることを見出して本発明を完成させたものである。本発明によれば、0.1重量%以上の柿の葉抽出物を含むことを特徴とする抗酸化剤が提供される。

【0005】本発明に係る抗酸化剤の主成分である柿の葉抽出物は、使用する分野において問題がない限り従来の公知の方法による抽出物、例えばメタノール、エタノール、アセトンのような水溶性の有機溶媒、水あるいはこれらの混合溶液によって抽出したものを使用することができる。

【0006】本発明に係る抗酸化剤は、好ましくは使用する対象に応じ、各種の界面活性剤を添加し、親油性又

2

は親水性の乳化物に調製することによって、安定で抗酸化力が持続する抗酸化剤とすることができる。

【0007】乳化した親油性の抗酸化剤とするには、例えば市販の各種グリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、レシチンなどの界面活性剤の一種又は二種以上を適量加える。

【0008】前述のように乳化した親油性抗酸化剤に対し、親水性乳化剤を加えれば乳化した親水性抗酸化剤が得られる。親水性乳化剤としては、例えば各種カルボン酸塩、各種スルホン酸塩、各種硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などのアニオン系乳化剤、例えば各種エーテル型活性剤、各種エステル型活性剤、各種のエーテルエステル型活性剤を使用することができる。

【0009】前述のような抗酸化剤には、クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸の一種若しくは二種以上を添加することによって、より安定で抗酸化力の高い抗酸化剤とすることができる。

【0010】

【実施例】以下の実施例により、本発明に係る抗酸化剤を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0011】実施例-1

乾燥した柿の葉を室温下、メタノールで抽出し、40℃で減圧下濃縮して柿の葉抽出物を得、次いでホモジナイザーのガラス容器中で柿の葉抽出物3gとクエン酸3gを蒸留水3mlに懸濁させ、80℃の水浴中で溶解した。これにヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(NIKKOL社製HEXAGLYN PR-15, HLB. 3)9gおよび大豆油12gを加え、毎分9000回転で2分間攪拌して乳化を行い、10重量%の柿の葉抽出物を含む親油性の抗酸化剤30gを得た。

【0012】不飽和脂肪酸の加熱酸化に伴って上昇する過酸化物を指標として、次の要領により前記実施例の抗酸化剤添加による酸化防止効果を調べたところ、表1のとおりであった。

試料の調製

比較例1：市販特級の試薬を減圧蒸留した過酸化価25のリノール酸メチルのみのもの。

比較例2：0.5重量%の天然ビタミンEを含む同様なリノール酸メチル。

比較例3：0.5重量%のBHTを含む同様なリノール酸メチル。

試料a：前記抗酸化剤300mgに同様なリノール酸メチルを混合して6gに調製したもの(柿の葉抽出物の

含有率0.5重量%)。

過酸化値の測定

前記3種の試料をホットプレート上に置き、1g当たり
50ml/minの割合で通気しながら80℃で加熱し、一*

定時間経過毎に試料1gを採取して過酸化値(POV)を測定した。

【0013】

【表1】

試料	過酸化値 (meq/kg)				
	0 h 経過	2 h 経過	4 h 経過	6 h 経過	8 h 経過
比較例 1	25.0	557.9	1022.9	1280.8	1099.7
比較例 2	26.5	159.3	518.7	934.6	1197.6
比較例 3	25.7	28.2	65.4	92.0	156.0
試料 a	25.7	61.8	448.3	871.6	1114.8

【0014】表1で示すように、前記実施例の抗酸化剤を添加した試料aは、BHTを添加した比較例3には及ばないが、天然ビタミンEを添加した比較例2と比べるとかなりの抗酸化効果が認められた。

【0015】実施例-2

乾燥した柿の葉を局法の定める流エキスの製法に準じて抽出し、これを蒸発濃縮した柿の葉抽出物10g、クエン酸10gを50%グリセリン水溶液に溶かして100mlとし、これをさらに蒸留水で10倍に希釈して、1重量%の柿の葉流エキスを含む水溶性の抗酸化剤を得た。 30

【0016】実施例-3

実施例-2の抗酸化剤を、さらに水で10倍に希釈し、0.1重量%の柿の葉流エキスを含む抗酸化剤を得た。

【0017】実施例-4

実施例-2と同様な要領で抽出した柿の葉抽出物5gに水5mlを加え、これにヘキサグリセリン縮合リシノレン酸エステル15g、デカグリセリンモノオレイン酸15g、グリセリン60g及びクエン酸10gを混合して攪拌し、さらに水で5倍に希釈して、柿の葉流エキス1重量%を含む親水性の抗酸化剤を得た。

【0018】落花生油1gずつそれぞれバイアル瓶にとり、柿の葉エキス無添加の試料と、前記実施例-2ないし実施例-4の抗酸化剤をそれぞれ1mlを添加した試料とを用意し、60℃においてキセノンランプを6時間照射して過酸化値を測定したところ、表2のとおりであった。

【0019】

【表2】

試料	過酸化値 meq/kg	
	調製直後	6時間照射後
エキス無添加	3.96	127.5
実施例-2	0.52	0.92
実施例-3	0.52	9.05
実施例-4	1.02	1.02

【0020】表2のように、実施例-2ないし実施例-4の抗酸化剤を添加した試料では、過酸化物質の上昇がほぼ阻止された。

【0021】実施例-5

実施例-1と同様な要領で乾燥した柿の葉から抽出した柿の葉抽出物10g、クエン酸10gを50%グリセリン水溶液中に混合攪拌し、これを蒸留水で倍に希釈し、柿の葉抽出物を5重量%含む水溶性の抗酸化剤を得た。 *

*【0022】魚肉の腐敗にともなって生成するトリメチルアミン及びアンモニアを指標として、以下の要領により実施例5の抗酸化剤による防臭効果を試験した。

試験方法

新鮮なアジを細切し、その2gを内容15mlのバイアル瓶に取り、次の表3のように試料を調製した。

【0023】

【表3】

試料	魚 肉	pH7.4緩衝液	5%柿の葉抽出物
1	2 (g)	10 (ml)	0 (ml)
2	2	9	1 (25mg/g)
3	2	8	2 (50mg/g)
4	2	7	3 (75mg/g)

【0024】前記試料調製後各バイアル瓶を直ちにシリコンゴムのスクリュウキャップで密栓し、室温で30分放置後、ガスタイトシリンジを用い、ヘッドスペースのガスを採取し、ガスクロマトグラフ法により腐敗によっ※

ガスクロマトグラフィーの条件

ガスクロマトグラフ hnu-331
 検出器 PID (光イオン化型)
 カラム SPD-5 キャピラリーカラム
 カラム、検出器温度 40度
 キャリヤー ヘリウム
 注入方法 スプリットレス

※て生成するトリメチルアミン及びアンモニアを測定した。以後これを平均30℃の室内に放置し、24時間後、42時間後、48時間後に同様操作してトリメチルアミン及びアンモニアの変動を試験した。

【0025】図1はガスクロマトグラムの一例を示すものであり、PIDとキャピラリーカラムの組み合わせにより、通常のガスクロマトグラフィーでは分離検出不可能な、トリメチルアミンとアンモニアの同時定量が出来た。試験結果は表4に示されており、前記実施例の抗酸化剤を添加した試料では、柿の葉抽出物の含有量に
 40 対し、魚肉の揮発性腐敗アミンの及びアンモニアの生成に
 対し明らかな阻止効果を示しており、特に50ml以上添加した試料においてその効果が顕著であった。この試験

は、30℃平均の環境で行ったものであるが、冷蔵するという通常の生活環境下では、さらに一層長時間の生成阻止効果が期待できると思われる。実施例-5の抗酸化剤のみでなく、他の実施例の抗酸化剤についても同様な試験を行ったが、柿の葉抽出物の添加量に応じてほぼ同様な結果を得た。

【0026】

【表4】

単位 mg/2g 魚肉

試料	30分後		24時間後		42時間後		48時間後	
	TMZ	NH ₂	TMA	NH ₂	TMA	NH ₂	TMA	NH ₂
1	0	0	13	0	53	178	113	313
2	0	0	9	0	43	53	54	204
3	0	0	0	0	8	0	13	0
4	0	0	0	0	6	0	8	0

【0027】柿の葉から局法の定めに準じて流エキス剤（生葉の浸出液であって、通例その1ml中に生葉1gの可溶性成分を含むように製した液剤。）（試供品名：フレッシューK）を調製し、財団法人日本食品分析センターに依頼して、細菌に対する最小発育阻止濃度を測定したところ、以下のような内容の報告を受けた。

【0028】（試験概要）試供品を任意濃度に添加した寒天平板培地に接種用菌液を塗抹し培養後、発育が阻止される最低濃度をもって最小発育阻止濃度とした。

（使用菌株）

1. *Alcaligenes faecalis* IAM 1015
2. *Bacillus cereus* IFO 13494 (セレウス菌)
3. *Bacillus subtilis* IFO 3134 (枯草菌)
4. *Escherichia coli* IFO 12734 (大腸菌)
5. *Morganella morganii* IFO 3168
6. *Serratia marcescens* IFO 12648 (霊菌)
7. *Staphylococcus aureus* IFO 12732 (黄色ブドウ球

菌)

8. *Pseudomonas aeruginosa* IFO 13275 (緑膿菌)

(増菌用培地)

菌株1.2.3.4.5.6.7 : Mueller Hinton Broth(Difco)

菌株8 : 0.4%KNO₃加Mueller Hinton Broth(Difco)

(菌液希釈液) Mueller Hinton Broth(Difco)

(感受性測定用培地) Mueller Hinton Medium(Difco)

(感受性測定用平板の調製) 滅菌精製水にて試供品の2倍希釈系列溶液を調製した。50℃に保った感受性測定用培地に各希釈液をそれぞれ1/9量加えて十分に混合後、シャーレに分注、固化させて感受性測定用培地平板とした。なお、対照として、試供品無添加の平板も調製した。

(試験結果) 表5に示すとおりである。

【0029】

【表5】

試験菌	最小発育阻止濃度 (%)
<i>Alcaligenes faecalis</i>	0.625
<i>Bacillus cereus</i>	2.5
<i>Bacillus subtilis</i>	5
<i>Escherichia coli</i>	5
<i>Morganella morganii</i>	5
<i>Serratia marcescens</i>	10
<i>Staphylococcus aureus</i>	5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	5

【0030】

【発明の効果】本発明に係る抗酸化剤は、市販のBHTなどの合成抗酸化剤に比べて副作用などの不安がなく、食品、化粧品及び医薬品の分野に使用して相当な抗酸化効果を奏するものであり、比較的低コストで提供できる

ものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例-5におけるガスクロマトグラムの一例を示す線図である。

【図1】

